

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-333195  
(43)Date of publication of application : 18.12.1998

---

(51)Int.CI. G02F 1/35  
C08L 33/06  
C08L 33/14

---

(21)Application number : 09-136482 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK  
(22)Date of filing : 27.05.1997 (72)Inventor : SATO HISAYA  
WADA TATSUO  
SHIRANE HIROO

---

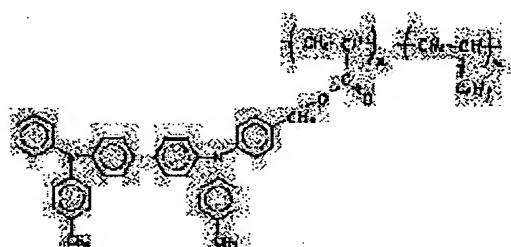
## (54) PHOTO-REFRACTIVE MATERIAL COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a stably usable practical polymer-base photo-refractive material having high-speed responsiveness by regulating hole mobility under the conditions of a specified applied electric field and a specified temp. to above a specified value.

**SOLUTION:** In a photo-refractive material compsn.

contg. a hole transferring polymer contg. a triphenylamine deriv. and nonlinear optical molecules, hole mobility under the conditions of  $1 \times 10^7$  V/m applied electric field and 25° C is regulated to  $> 1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V.sec. The triphenylamine deriv. may be introduced into the principal chain of the hole transferring polymer or into the polymer as a side chain by covalent bond or may be dispersed in the polymer but it is preferable that the deriv. is covalently bonded as a side chain. The polymer may be a homo- or copolymer.



---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-333195

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51)Int.Cl.  
G02F 1/35  
C08L 33/06  
33/14

識別記号  
504

F I  
G02F 1/35  
C08L 33/06  
33/14

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-136482

(22)出願日 平成9年(1997)5月27日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 在原 審爾

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工  
大学内

(72)発明者 和田 達夫

埼玉県志木市館2-6-9-1004

(72)発明者 白根 浩朗

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
昭和電工株式会社総合研究所内

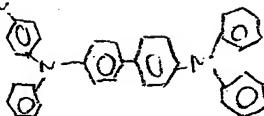
(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名体】 フォトリフラクティブ材料組成物

(57)【要約】

【課題】 高速応答性を有し、安定に使用できる実用的なポリマー系フォトリフラクティブ材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 トリフェニルアミン誘導体を含むホール輸送性ポリマーと非線形光学分子を含むフォトリフラクティブ材料組成物において、印加電界  $1 \times 10^7 V/mm$  、温度25°Cの条件下でのホール移動度を  $1 \times 10^{-4} cm^2/V \cdot sec$  より大きくする。



を倒鏡に有する 柴田アリスリー

1/2 ^

1

2

特開平10-333195

1

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリフェニルアミン誘導体を含むホール輸送性ポリマーと非線形光学分子とを含むフォトリフラクティブ材料組成物において、印加電界  $1 \times 10^3$  V/m. 温度 25°C の条件下でのホール移動度が  $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V·sec より大きなことを特徴とするフォトリフラクティブ材料組成物。

【請求項2】 ホール輸送性ポリマーが側鎖にトリフェニルアミン誘導体を有することを特徴とする請求項1記載のフォトリフラクティブ材料組成物。

【請求項3】 ホール転送性ポリマーとして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンを側鎖に有するアクリレートと1-ブチルアクリレートとの共重合体を含むことを特徴とする請求項2記載のフォトリフラクティブ材料組成物。

### 【発明の詳細な説明】

[00011]

【発明の属する技術分野】本発明は光照射した際にその照射パターンに応じた屈折率分布を生じるフォトリフレクティブ材料に関するもので、光記録、特にホログラフィックな記録の媒体や光情報処理の各種要素に利用される。

[00021]

【従来の技術】フォトリフラクティブ効果、すなわち照  
射した光強度パターンに応じてその物質の屈折率バタ  
ーンが変化する現象は、P.Guenther 及び J.P.Hunziker 様  
の "Photorefractive Materials and Their Applications  
I & II" (Springer-Verlag, 1988) に述べら  
れているようにニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) やチタン酸  
バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )、珪酸ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ) など  
の無機結晶においてよく知られていた。フォトリフラク  
ティブ材料における光照射による屈折率変化の過程は、  
(1) 光照射による電荷の発生、(2) 電荷の拡散ある  
いは電界によるドリフト、(3) 電荷のトラップ、

(4) 空間電荷による電界の形成、(5) 電気光学効果による屈折率分布の形成、のように考えられる。従つて、フォトリフレラクティブ材料には、(1) 光導電性(電荷発生と電荷輸送)、(2) 電荷のトラッピング、(3) 一次の電気光学効果(ポッケルス効果)が要求される。ニオブ酸リチウム、チタン酸バリウム、珪酸ビスマスなどの無機結晶はこれらの条件を満たす材料である。しかし、これらの無機結晶は感度と応答速度がトレードオフの関係にあるため両者と共に向上させることか

散させるか、または当該分子を共有結合によりポリマーの主鎖中に若しくは側鎖として導入したフォトリラクティブ材料が開示されている。また、特開平5-265062号にはキャリア輸送分子と非線形光学分子の外に更にキャリアトラップを主鎖中にまたは側鎖として導入したフォトリラクティブポリマーも開示されている。このようなポリマー系フォトリラクティブ材料の実用特性についても無機結晶に匹敵するかそれ以上の値が得られている。光導電性のポリ(4-n-ブトキシフェニル)エチルシランに非線形光学分子として(E)- $\beta$ -ニトロ-(Z)- $\beta$ -メチル-3-フルオロ-4-N,N-ジエチルアミノスチレンを、また電荷発生剤としてフラーレンC<sub>60</sub>を添加したポリマー系を使用した幅退四波混合法において、印加電界1.14×10<sup>7</sup>V/m、記録光強度1W/cm<sup>2</sup>の条件下で回折効率立ち上がりの時定数として3.9ms e cという高速の値が得られている(S.M.Silence et al., J.Opt.Soc.Am.B, Vol.10, No.12, 2306, 1993)。また、ホール輸送性のポリビニカルバゾールに非線形光学分子として2,5-ジメチル-4-(p-ニトロフェニルアゾ)アニソールを、電荷発生剤としてトリニトロフルオレノンを、ガラス転移温度を下げるための可塑剤としてN-エチルカルバゾールを添加したポリマー系において、約90%の回折効率が得られている(K.Meerholz et al., Nature, Vol.371, 497, 1994)。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】フォトリフラクティブ材料を動画の表示や光信号処理に用いる場合には応答速度の速いことが要求され、また光記録材料として用いる場合にも転送速度を上げるために高速応答性が要求される。例えば、動画表示を行う場合には最低ビデオレートの応答速度、即ち  $3.0 \text{ ms e c}$  の応答速度が要求される。これに対し、現実のポリマー系フォトリフラクティブ材料の応答速度の代表的な値としては、ポリビニルカルバゾール系の材料で記録光強度  $1 \text{ W/cm}^2$ 、印加電界  $4 \times 10^4 \text{ V/m}$  の条件下で、四光波混合作における回折効率立ち上がりの時定数として約  $100 \text{ ms e c}$  という値が得られている (M.C.J.M. Donckers, et al., Optic Letters, Vol. 18, No. 13, 1044, 1993) に過ぎない。

40 また、前述のようにボリ(4-*n*-ブトキフェニル)エチルシランをベースとした材料では、記録光強度  $1\text{W}/\text{cm}^2$ 、印加電界  $1.14 \times 10^3\text{V}/\text{m}$  の条件下で四光波混合作りにおける回折効率立ち上がりの時定数としてより高速の  $3.9\text{msec}$  という値が得られているが、こ

困難であり、また成形性、加工性に劣るという欠点を有している。

【0003】そこで、これらの無機結晶の欠点を克服するものとしてポリマー系のフォトリフラクティブ材料が提案されている。特公平6-55901号には、キャリア輸送分子と非線形光学分子をポリマーバインダ中に分

50 のポリシラン系の材料は光に対して不活性で分解し易く、また機械的強度も弱いという欠点があるため実用性に乏しいと言わざるを得ない。以上のように、ポリマー系フォトリフラクティブ材料については高速応答が可能な実用材料は未だ見つかっていない。従って、本発明の目的は、高速応答性を有し、安定に使用できる実用的な

IBM

1990 の Patent

$$\text{導電率} (S/cm) = \frac{1}{\text{抵抗率} (\Omega/cm)} = \frac{1}{\text{抵抗} \times \frac{\text{面積}}{\text{長さ}} (cm^2/cm)}$$

導電率 = キャリア密度 × 移動度

$\mu$

(3)

特開平10-333195

3  
ポリマー系フォトリラクティブ材料を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記の課題は、トリフェニルアミン誘導体を含むホール輸送性ポリマーと非線形光学分子を含むフィトリラクティブ材料組成物において、印加電界  $1 \times 10^1 V/m$ 、温度  $25^\circ C$  の条件下でのホール移動度が  $1 \times 10^{-6} cm^2/V \cdot sec$  より大きなことを特徴とするフォトリラクティブ材料組成物とすることにより解決することができる。

[0006] すなわち本発明は以下のものを提供するものである。

[1] トリフェニルアミン誘導体を含むホール輸送性ポリマーと非線形光学分子とを含むフォトリラクティブ材料組成物において、印加電界  $1 \times 10^1 V/m$ 、温度  $25^\circ C$  の条件下でのホール移動度が  $1 \times 10^{-6} cm^2/V \cdot sec$  より大きなことを特徴とするフォトリラクティブ材料組成物。

[2] ホール輸送性ポリマーが側鎖にトリフェニルアミン誘導体を有することを特徴とする前記[1]記載のフォトリラクティブ材料組成物。

[3] ホール輸送性ポリマーとして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-

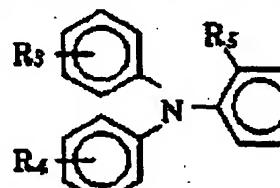
[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンを側鎖に有するアクリレートとカーブチルアクリレートとの共重合体を含むことを特徴とする前記[2]記載のフィトリラクティブ材料組成物。

以下に本発明について詳細に説明する。

[0007] 本発明の組成物においてホール輸送剤としての役割を果たしているトリフェニルアミン誘導体は、印加電界  $1 \times 10^1 V/m$ 、温度  $25^\circ C$  の条件下で  $1 \times 10^{-6} cm^2/V \cdot sec$  より大きなホール移動度を有するフィトリラクティブ組成物を与える。因みに従来のポリマー系フォトリラクティブ組成物の代表的な移動度としては、ホール輸送性ポリマーであるポリビニルカルバゾールに非線形光学分子としてディスパースレック

$S/cm =$

$(cm^2/V \cdot sec)/cm$



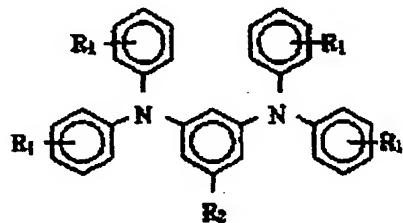
【式中、R<sub>1</sub> は H, p-Me, p-Et 等であり、R<sub>2</sub> は H, m-Me, p-Me, p-Et, o-Me 等であ

\*ド<sub>1</sub>を、電荷発生剤として 2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンを添加した系において、室温で印加電界  $10^1 V/m$  のときに  $7 \times 10^{-6} cm^2/V \cdot sec$  という値が得られている (S.B.Kippelen and N.Peychambarian, Optics Letters, Vol.19, No.1, 68, 1994)。この値を基にすると、印加電界が  $10^1 V/m$  のときに換算すると移動度は  $1 \times 10^{-6} cm^2/V \cdot sec$  以下になる。本発明の組成物のように従来のポリマー系材料に較べて大きな移動度を有する材料を用いることにより高応答性を得ることが可能となる。

[0008] トリフェニルアミン誘導体を含むホール輸送性ポリマーは、共有結合によりトリフェニルアミン誘導体を主鎖中にもしくは側鎖として導入することもでき、またポリマー中に分散させることもできるが、側鎖として共有結合させが好ましい。本発明の組成物は約 20 質量%以上、好ましくは約 50 質量%以上のトリフェニルアミン誘導体を含む。また、本発明の組成物におけるポリマーはホモポリマーでもコポリマーでもよい。本ポリマーは好ましくは、約 5000 より大きな数平均分子量と、使用する波長において  $100 cm^{-1}$  以下の光学吸収係数を有する。

[0009] 本発明の組成物に使用することが可能なトリフェニルアミン誘導体は以下の構造の化合物である。

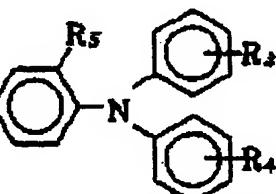
[化1]



30

【式中、R<sub>1</sub> は H, m-Me (=メチル基), p-Me 等であり、R<sub>2</sub> は H, Me, (p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), N 等である】

[化2]



使用される場合には非線形光学分子を主鎖中にもしくは側鎖として導入することが好ましく、また高速応答性が

り、R<sub>1</sub> はH、Me等である】

【0010】本発明の組成物における非線形光学分子は、共有結合により主鎖中にもしくは側鎖としてポリマーに導入することもでき、またポリマー中に分散させることもできる。本組成物が永久的な二次の非線形光学応答（一次の電気光学応答）を必要とされるような用途に

必要とされるような用途に使用される場合には非線形光学分子をポリマー中に分散させることが好ましい。本発明の組成物は約1重量%以上、好ましくは5～50重量%の非線形光学分子を含む。本発明の組成物における非線形光学分子としては二次の非線形光学性を有するものが使用可能であり、これにはD.S.Chemla及びJ.Zysse

50

(4)

特開平10-333195

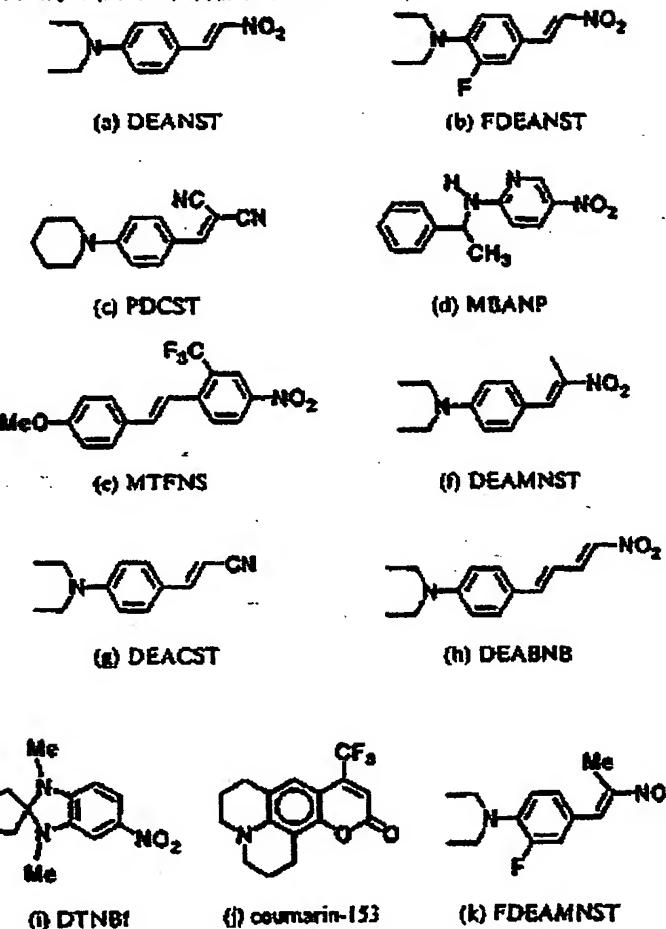
5

の"Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Academic Press, 1987) に記載されたものなどが知られている。代表的な化合物の例を\*

\*以下に示す。

【化3】

6



【0011】本発明の組成物において、トリフェニルアミン誘導体及び/または非線形光学分子と共にポリマーを形成する主鎖の材料は、使用する波長において吸収がなければ特に限定されるものではなく、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシなどのよく知られた材料が使用可能である。また、共重合体を形成する場合のコモノマーも、使用する波長において吸収がなければ特に限定されるものではなく、例えば上記のポリマーのモノマーなどが使用可能である。また、本発明の組成物が使用光源波長で十分な電荷発生が得られないような場合には電荷発生剤を添加してもよい。添加する電荷発生剤は特に限定されるものではないが、例えばC<sub>60</sub>、2、4、7-トリニト

輸送される電荷がホールであることから、トラップ剤としてはホール輸送剤であるトリフェニルアミン誘導体よりも低い酸化電位を有する分子を添加すればよい。本組成物へトラップ剤を添加する場合には0～約10%添加する。

【0013】

【作用】本発明の組成物にある一定の強度パターンをもった光を照射すると、非線形光学分子あるいは添加された電荷発生剤により電荷（ホールと電子）が発生する。このうちホールはトリフェニルアミン誘導体の間をホッピング伝導し、近くの光非照射部にある電荷トラップに捕獲され、このことにより電荷の偏りを生じる。このため空間電界が形成され、一次の電気光学効果（二次の非

ローリーフルオレノンなども使用可能である。これらの電荷発生剤の添加量は好ましくは3重量%以下である。

【0012】本発明の組成物は特に電荷トラップ剤を添加しなくても電荷のトラップ機能が得られるが、必要に応じてトラップ剤を添加することによりトラップ機能を増強することが可能である。本発明の組成物においては

50 【0014】

弧形光子線（集）により光照射パターンに対応した屈折率パターンが形成される。ここで、本発明の組成物に使用されるトリフェニルアミン誘導体は移動度が大きいため空間電界の形成速度が速く、屈折率パターン形成に至るまでの応答速度が速くなる。

(5)

特開平10-333195

8

7

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明は何ら限定されるものではない。

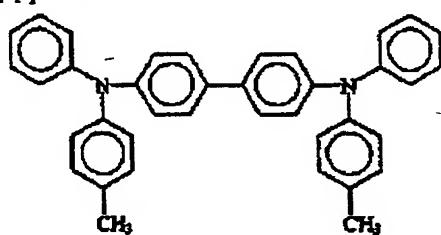
[0015] [実施例1] N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPDと略す)を側鎖に有するアクリレートとn-ブチルアクリレートとの共重合体の合成。以下の5工程により上記共重合体を合成した。

## (工程1)

TPDの合成。

N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン20g(59.5mmol), 4-ヨードトルエン311g(1430mmol), 無水炭酸カリウム36.5g(246mmol), ヨウ化第一銅30.4g(160mmol), 18-クラウン-6 5.55g(21mmol)の混合物を振拌下200°Cで24時間加熱した。冷却後、トルエン200mlを加えて通過した。溶媒及び未反応の4-ヨードトルエンを留去した後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル、トルエン:ヘキサン=50:50)で精製し、下記の構造の目的物TPD20gを得た。収率8.1%。

## [化4]

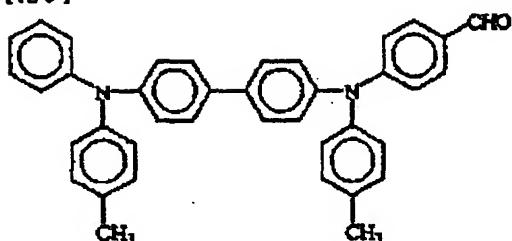


## [0016] (工程2)

N-(4-フォルミルフェニル)-N'-フェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPD-CHOと略す)の合成。

窒素雰囲気下、0°Cで乾燥ジメチルホルムアミド(DMF)10mlに塩化ホスホリル5.94g(38.7mmol)を滴下し2.5時間振拌した。その後、工程1で得られたTPD20g(38.7mmol)、乾燥DMF50mlを加え、80°Cで6時間振拌した。冷却後、氷を入れた酢酸ナトリウム15gに反応物を注いだ。析出した固体を水で2回洗浄後乾燥し、未反応のTPD及びシフォルミル化物をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、トルエン:ヘキサン=67:33→100:0)で精製し、下記の構造の目的物

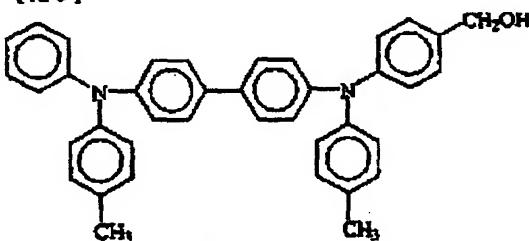
[化5]



## [0017] (工程3)

10 N-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-N'-フェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPD-CH<sub>2</sub>OHと略す)の合成。  
窒素雰囲気下でベンゼン/エタノール(1:1)混合溶媒160mlに工程2で得られたTPD-CHO11.7g(21.5mmol)を溶解後、水素化ホウ素ナトリウム1.02g(26.9mmol)を加え、任意の温度で2時間振拌した。溶媒を留去し、水で洗浄を行った後、粗生成物をベンゼンに溶解した。これをヘキサンに注ぎ、下記の構造の目的物TPD-CH<sub>2</sub>OH9.7gを黄色粉末として得た。収率85%。

## [化6]



## 30 [0018] (工程4)

N-(4-アクリロイルオキシメチルフェニル)-N'-フェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPDacと略す)の合成。

窒素雰囲気下で乾燥DMF40mlに工程3で得られたTPD-CH<sub>2</sub>OH8.82g(16.2mmol)を溶解した。この溶液を0°Cに冷却し、これに、蒸留した塩化アクリロイル1.83g(20.2mmol)をテトラヒドロフラン(THF)15mlに溶解した溶液を滴下し、2時間振拌した。室温に戻した後、更に10時間振拌を行った。析出した塩を通過して除去した後、THFを留去した。得られた固体を水で洗浄後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル、トルエン:ヘキサン=67:33→100:0)で精製し、下記の構造の目的物

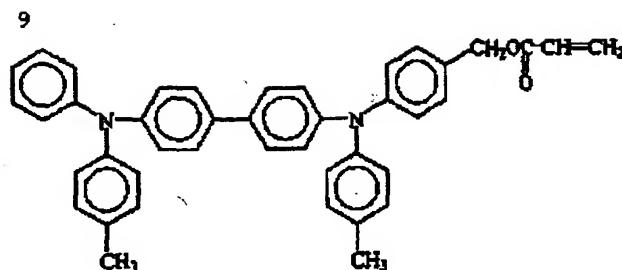
U:U)で精製し、下記の構造の目的物1-DI-CHO  
9.18gを黄色粉末として得た。収率45%。

IR D & C 4.94 gを得た。取率 1.1%。  
【化7】

特開平10-333195

10

(6)



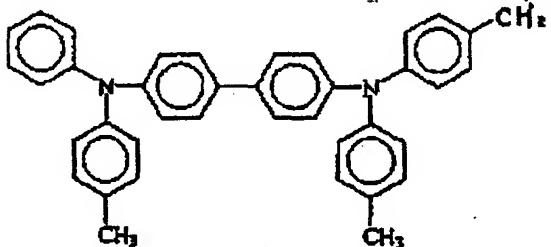
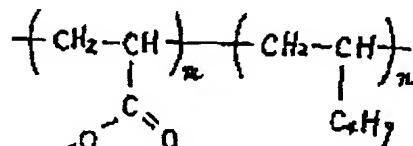
## 【0019】(工程5)

ポリマー化

重合官に工程4で得られたTPDを2.0g(3.3  
25mmol)、蒸留したn-ブチルアクリレート0.  
67g(5.227mmol)、2,2'-アゾビス  
(イソブチロニトリル)14mg(0.0853mmol)  
を入れて窒素置換を行った後、蒸留したベンゼン  
8.55mlを入れて密封し、60°Cで24時間重合し\*

\*た。開封後アセトン100ml中に投入して再沈殿を行  
10 い。通過によりポリマーを回収した。回収したポリマー  
のベンゼン溶液をアセトン中に投入して再沈殿させることを更に2~3回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して下記構造の目的物2.52gを白色粉末として得た。収率94%。

【化8】



得られた共重合体は、TPDを64.6重量%含み、数  
平均分子量は15000、重合平均分子量は9500  
0.ガラス転移温度は87.0°C、最大吸収波長は31  
3nm、354nmであった。

【0020】[実施例2] 実施例1で得られた共重合体  
をベースとしたフォトリフラクティブ組成物の移動度の  
測定をTime-of-Flight法により行った。測定のための素  
子は以下のようにして作製した。先ず、ガラス基板(カ  
バーグラス)上にアルミニウムを真空蒸着し、その上に  
チタニルフタロシアニン分散溶液をスピンドルコートした。  
続いて、実施例1で得られた共重合体90重量部と非線  
形光学分子4-(N,N-ジエチルアミノ)-(β)-ニ  
トロスチレン(DEANST)10重量部を1,2-ジ  
クロロエタンに溶解した試料溶液(0.25g/ml)  
をバーコーターによりチタニルフタロシアニン膜上に塗  
布し、90°Cで1時間乾燥させた後、半透明金属膜を真

コープでモニタした。図2に代表的な光电流波形を示す  
30 が、光照射の時点から肩の部分までの時間を過渡時間t  
とし、以下の式により移動度μを求めた。

$$\mu = L^2 / t \cdot V$$

L: 試料層の積厚

V: 印加電場

この結果、図3に示すような移動度が印加電界をパラメータとして得られた。ここで、印加電界が $3 \times 10^3$  V  
/mmのときの移動度は $2 \times 10^{-4}$  V/cm<sup>2</sup> · secであり、また、外挿値としては印加電界が $1 \times 10^3$  V/mmのときの移動度として $8 \times 10^{-5}$  V/cm<sup>2</sup> · sec

40 という値が得られた。

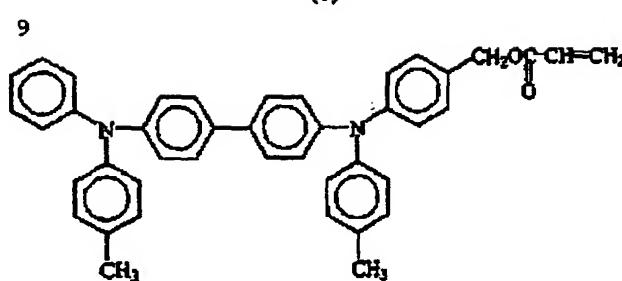
【0022】[実施例3] 実施例1で得られた共重合体  
をベースとしたフォトリフラクティブ組成物の二光波混  
合法による結合利得係数の測定を行った。測定のための  
フォトリフラクティブ素子は以下のようにして作製し

空蒸着により行った。本系十における試料層の厚さは10μmであった。

【0021】 Time-of-flight法による移動度の測定は図1に示す測定系を用いて室温(25°C)で行った。素子の両電極間に電場を印加し、半透明金電極側からキセノンランプで照射したときの光电流をデジタルオシロス

90 た。先ず、実験例1で得られた共重合体84.9重量部、4-(N,N-ジエチルアミノ-( $\beta$ )-ニトロスチレン(DEANST)14.9重量部、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>0.2重量部を1,2-ジクロロエタンに溶解(0.25g/ml)させて試料溶液を作製した。次に、ITO電極上に試料溶液をキャストし、室温で3時間風乾した後、室温で

特開平10-333195



[0019] (工程5)

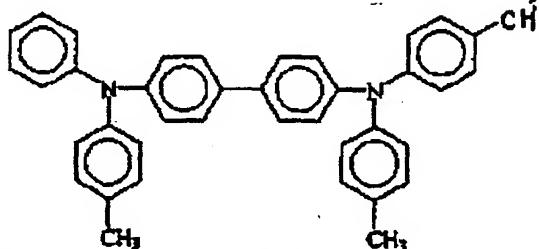
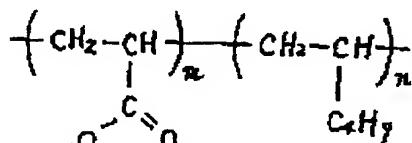
ポリマー化

重合管に工程4で得られたTPDac 2.0 g (3.325 mmol), 蒸留したn-ブチルアクリレート0.67 g (5.227 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 14 mg (0.0853 mmol)を入れて窒素置換を行った後、蒸留したベンゼン8.55 mLを入れて密封し、60°Cで24時間重合し\*\*\*

8. 55mlを入れて密封し、60℃で24時間重合します。

\*た。開封後アセトン100㎖中に投入して再沈殿を行  
い、過濾によりポリマーを回収した。回収したポリマー  
のベンゼン溶液をアセトン中に投入して再沈殿させること  
を更に2~3回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して下記構造の目的物2.52gを白色粉末として得  
た。収率94%。

【化8】



得られた共重合体は、TPDを64.6重量%含み、数平均分子量は15000、重合平均分子量は95000、ガラス転移温度は87.0°C、最大吸収波長は313nm、354nmであった。

【0020】【実施例2】実施例1で得られた共重合体をベースとしたフォトリラクティブ組成物の移動度の測定をTime-of-flight法により行った。測定のための素子は以下のようにして作製した。先ず、ガラス基板（カバーガラス）上にアルミニウムを真空蒸着し、その上にチタニルフタロシアニン分散溶液をスピンドルコートした。続いて、実施例1で得られた共重合体90重量部と非線形光学分子4-(N,N-ジエチルアミノ)-(β)-ニトロスチレン(DEANST)10重量部を1,2-ジクロロエタンに溶解した試料溶液(0.25g/ml)をバーコーターによりチタニルフタロシアニン膜上に塗布し、90°Cで1時間乾燥させた後、半透明金電極を真

コープでモニタした。図2に代表的な光電流波形を示す  
30 が、光照射の時点から肩の部分までの時間を過渡時間 $\tau$   
とし、以下の式により移動度 $\alpha$ を求めた。

$$\mu = L^4 / t_1 \cdot V$$

### L：試験層の構造

V: 印加每場

この結果、図3に示すような移動度が印加電界をパラメータとして得られた。ここで、印加電界が  $3 \times 10^1$  V/m のときの移動度は  $2 \times 10^{-9}$  V/cm<sup>2</sup> · sec であり、また、外挿値としては印加電界が  $1 \times 10^2$  V/m のときの移動度として  $8 \times 10^{-9}$  V/cm<sup>2</sup> · sec 40 という値が得られた。

【0022】[実施例3]実施例1で得られた共重合体をベースとしたフォトリラクティブ組成物の二光波混台法による結合利得係数の測定を行った。測定のためのフォトリラクティブ素子は以下のようにして作製し

空蒸着により付けた。本系十における試料層の厚さは10μmであった。

[0021] Time-of-flight法による移動度の測定は図1に示す測定系を用いて室温(25°C)で行った。素子の両電極間に電場を印加し、半透明金電極側からキセノンランプで照射したときの光電流をデジタルオシロス

50 た。元す、実施例1で得られた共聚合体84.9重量部、4-(N,N-ジエチルアミノ-(S)-ニトロスチレン(DEANST)14.9重量部、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>0.2重量部を1,2-ジクロロエタンに溶解(0.25g/ml)させて試料液を作製した。次に、ITO電極上に試料溶液をキャストし、室温で3時間風乾した後、室温で

(7)

特開平10-333195

11

12時間真空乾燥を行った。その後、基板を60°Cに温め、100μmのテフロンスペーサーを挟んで2枚の基板を貼り合わせ、重りを載せて室温で12時間放置した。この方法により厚さ100μmの試料が得られた。二光波混合法による結合利得係数の測定は図4に示す光学系を用いて行った。

【0023】He-Neレーザーから出射される633nmのビームはビームスプリッタによって2本に分け（強度は250mW/cm<sup>2</sup>で等しい）、試料内で交差するようにした（交差角は21.6°）。それぞれのビームの試料への入射角はビーム1を38.2°、ビーム\*

$$\Gamma = (\cos \theta / d) [\ln(\tau_0 \beta) - \ln(\beta + 1 - \gamma_0)]$$

$\beta$ : ビームの強度比

$\tau_0 = P/P_0$  ( $P_0$ : ポンプ光がないときの透過光強度、 $P$ : ポンプ光があるときの透過光強度)

$\theta$ : ビームの入射角

$d$ : 試料の厚さ

【0024】この結果、印加電界が5×10<sup>7</sup>V/mのときで $\Gamma = 9\text{ cm}^{-1}$ 、また印加電界が7×10<sup>7</sup>V/mのときで $\Gamma = 40\text{ cm}^{-1}$ であった。

$y = A(1 - \exp(-x/\tau)) + B$

に最小二乗法によりフィッティングし、応答時間 $\tau$ を求めた。この結果、印加電界が5×10<sup>7</sup>V/mのときの応答時間は50 msecであった。

【0026】【比較例】ホール輸送性ポリマーとしてポリビニカルバゾールをベースとするフォトリフラクティブ組成物の二光波混合法による応答時間の測定を行った。測定のためのフォトリフラクティブ素子は以下のようにして作製した。先ず、ポリビニカルバゾール54.9重量部、4-(N,N-ジエチルアミノ)-( $\beta$ -ニトロスチレン(DEANST)14.9重量部、エチルカルバゾール30重量部、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>0.2重量部をトルエン/シクロヘキサン(4:1)混合溶媒に溶解(0.1g/ml)させて試料液を作製した。次に、ITO電極上に試料溶液をキャストし、室温で3時間風乾した後、室温で12時間真空乾燥を行った。その後、基板を60°Cに温め、100μmのテフロンスペーサーを挟んで2枚の基板を貼り合わせ、重りを載せて室温で12時間放置した。この方法により厚さ100μmの試料が得られた。この試料を用い、実施例4と同様の方法で二光波混合法による応答時間を測定したところ、印加電界が5×10<sup>7</sup>V/mのときの応答時間は図7に示すように1.18secであった。

【0027】

\*2を60.8°とした。透過ビーム強度の測定にはフォトダイオードを用いた。ここで、試料への印加電界を5×10<sup>7</sup>V/mまたは7×10<sup>7</sup>V/mとし、ビーム2(ポンプ光)を2秒後にONし、9秒後にOFFしたときのビーム1の透過光強度を測定し、続いてビーム1(プローブ光)を2秒後にONし、9秒後にOFFしたときのビーム2の透過光強度を測定し、図5に示すような非対称なエネルギー移動が得られた(電界強度が5×10<sup>7</sup>V/mの場合、図には両方の測定結果を重ねて描いてある)。この測定値を用い、結合利得係数 $\Gamma$ を以下の計算式により求めた。

$$\Gamma = (\cos \theta / d) [\ln(\tau_0 \beta) - \ln(\beta + 1 - \gamma_0)]$$

※【0025】【実施例4】実施例3で作製したフォトリフラクティブ素子の二光波混合法による応答時間の測定を行った。二光波混合法は実施例3と同じ条件で行い、ポンプ光をONしたときのプローブ光強度の変化を測定した。このときのプローブ光強度の立ち上がりの時間を評価するために、図6に示すように測定データを(1)式

※20

(1)

【図1】ホール移動度を測定するためのTime-of-flight法による測定系の構成図である。

【図2】Time-of-flight法によるホールの過渡時間の測定結果の一例である。

【図3】本発明の組成物におけるホール移動度の測定結果である。

【図4】二光波混合による結合利得係数の測定系の構成図である。

【図5】本発明の組成物における二光波混合による非対称なエネルギー移動の測定結果である。

【図6】本発明の組成物における二光波混合による応答時間の測定結果である。

【図7】比較例の組成物における二光波混合による応答時間の測定結果である。

【符号の説明】

1 キセノンランプ

2 半透明金電極

3 試料

4 チタニルフタロシアニン

5 アルミ電極

6 オシロスコープ

7 He-Neレーザー

8 ビームスプリッタ

【発明の効果】本発明の組成物を用いることにより、高  
速応答性を有し、安定に使用できる実用的なポリマー系  
フォトリラクティブ材料を得ることができ、書き込み  
速度の速い光記録材料、光情報処理用の高速電子材料な  
どに使用できる。

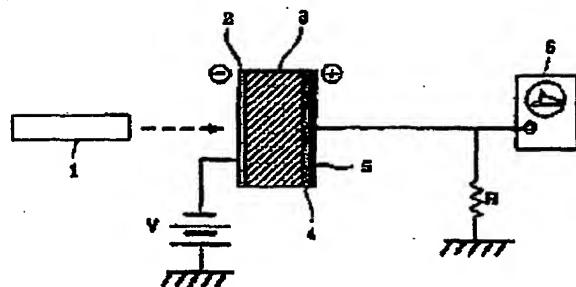
【図面の簡単な説明】

- 9 試料
- 10 ビーム2
- 11 ビーム1
- 12 フォトダイオード2
- 13 フォトダイオード1
- 50 14 ミラー

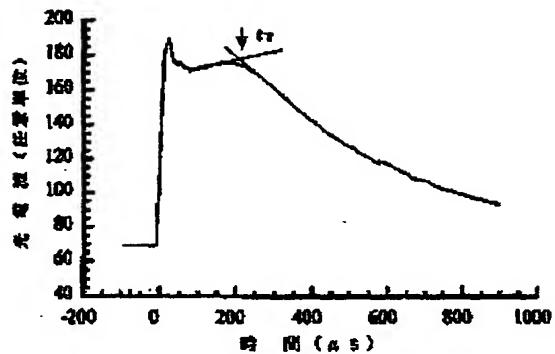
(8)

特開平10-333195

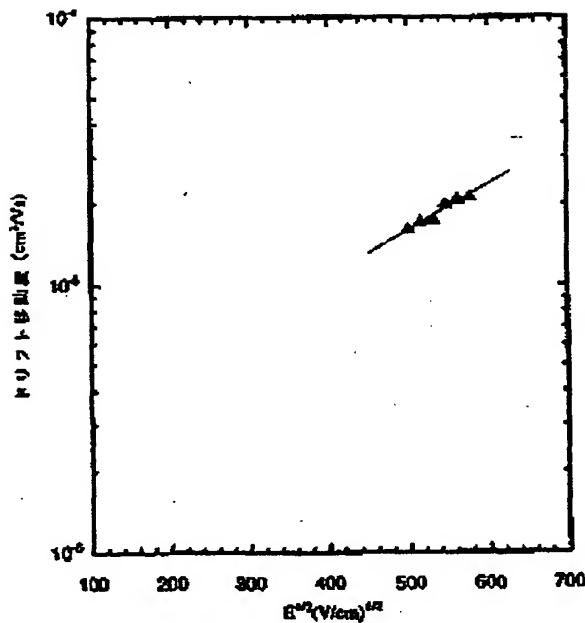
【図1】



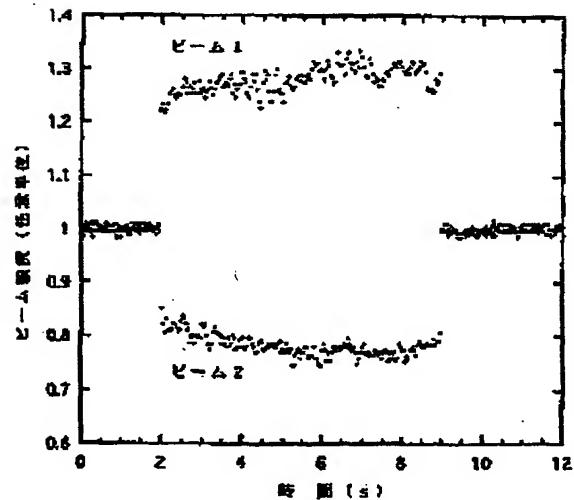
【図2】



【図3】

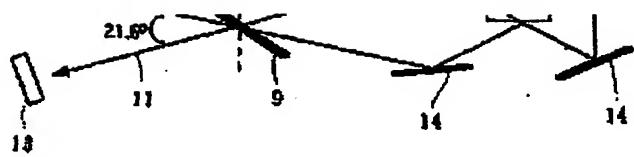


【図5】



【図4】

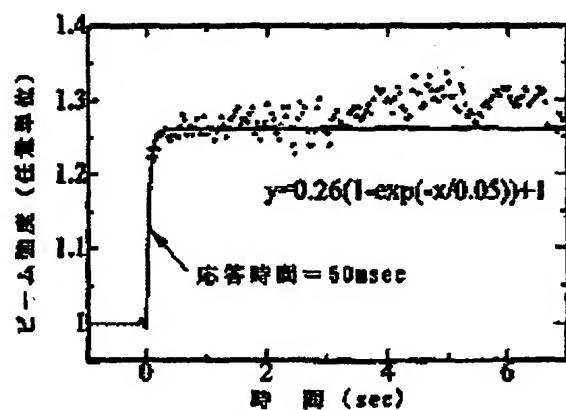




(9)

特開平10-333195

【図6】



【図7】

